

3/5/1

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI  
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003143807

WPI Acc No: 81-04350D/198104

**Silicic acid hetero-poly condensates - useful in porous membranes and adsorbents, mfd. by hydrolysis and catalytic polycondensation of silicic acid derivs. and substd. silane(s)**

Patent Assignee: FRAUNHOFER-GES FORD ANGE (FRAU )

Inventor: BOETTNER H; SCHMIDT H; SCHOLZE H

Number of Countries: 004 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
GB 2051842	A	19810121					198104 B
DE 2925969	A	19810129	DE 2925969	A	19790627		198106
FR 2459811	A	19810220					198115
US 4374933	A	19830222					198310
GB 2051842	B	19840704					198427
DE 2925969	C	19871203					198748

Priority Applications (No Type Date): DE 2925969 A 19790627; DE 758415 A 19771031

Abstract (Basic): GB 2051842 A

Porous membrane or adsorbent comprising a silicic acid heteropolycondensate is made by hydrolysis and condensn. of a reaction mixt. contg. (a) at least one hydrolysable silicic acid deriv.  $\text{SiR}_4$  in which R is H, halogen or  $-\text{NR}'_2$ ; R' is H or alkyl; and not all the R gps. are H atoms at the same time; and (b) at least one substd. silane  $\text{SiRnR}''(4-n)$  where R is as above; R'' is alkyl, alkenyl, aryl or aralkyl- and n is 1, 2 or 3. Hydrolysis and condensn. is carried out in the presence of at least the stoichiometric amt. of water required for hydrolysis and 3-75 wt percent (w.r.t reaction mixt.) of a condensn. catalyst. The ratio of reactants is chosen to give a prod. (calculated at oxide units) contg. 35-90 percent (a) and 10-50 percent (b) by wt.

The prods. are stable in use and have a pore structure which includes fine and coarse pores. Prods. in the form of membranes can be made with an asymmetrical structure of required. The prods. are useful eg for treating effluent waters, and have good stability to temp., pressure, solvents and change in pore size.

Title Terms: SILICIC; ACID; HETERO; POLY; CONDENSATE; USEFUL; POROUS; MEMBRANE; ADSORB; MANUFACTURE; HYDROLYSIS; CATALYST; POLYCONDENSATION; SILICIC; ACID; DERIVATIVE; SUBSTITUTE; SILANE

Derwent Class: A26; A88; D15; J01

International Patent Class (Additional): B01D-013/00; B01D-015/00;

C08G-077/06; C08J-009/24

File Segment: CPI



50

18 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl. 3:

C 08 G 77/22

Doppel in 3012 17104 3  
10. Mai 1983

79/12352

DE 29 25 969 A 1

10

20

22

23

# Offenlegungsschrift 29 25 969

Aktenzeichen: P 29 25 969.8

Anmeldetag: 27. 6. 79

Offenlegungstag: 29. 1. 81

24

Unionspriorität:

25 26 27

54

Bezeichnung: Poröse Membranen und Adsorbentien, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Stofftrennung

56

Zusatz zu: P 27 58 415.2

70

Anmelder: Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., 8000 München

72

Erfinder: Scholze, Horst, Prof. Dr., 8700 Würzburg; Schmidt, Helmut, Dr., 8706 Höchberg; Böttner, Harald, Dr., 8702 Gerbrunn

DE 29 25 969 A 1

PATENTANWALTSBÜRO  
DR. PETER BARZ  
ZUGELASSEN AUCH BEIM  
EUROPAISCHEN PATENTAMT

27.05.79

8000 MÜNCHEN 40  
Si griedstrasse 8  
Telefon (089) 391061/62  
Telex 5 213 229 paba d

2925969

FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT  
München

---

" Poröse Membranen und Adsorbentien, Verfahren zu ihrer  
Herstellung und ihre Verwendung zur Stofftrennung "

---

Zusatz zu Patent ... (Patentanmeldung P 27 58 415.2)

#### P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Poröse Membranen und Adsorbentien auf Basis von Kiesel-  
säureheteropolykondensaten, die erhalten worden sind durch  
Kondensation von

- a) mindestens einem hydrolysierbaren Kieselsäurederivat  
der allgemeinen Formel I



in der R Wasserstoff, Halogen, Alkoxy oder  $-\text{NR}'_2$   
( $\text{R}'$  = Wasserstoff und/oder nieder-Alkyl) bedeutet, je-  
doch nicht alle Reste R Wasserstoff sind, und

- b) mindestens einem substituierten Silan der allgemeinen  
Formel II



in der R die vorstehende Bedeutung hat,  $\text{R}''$  Alkyl,  
Alkenyl, Aryl oder Aralkyl darstellt und n eine ganze  
Zahl von 1 bis 3 ist, sowie

030065/0085

- c) gegebenenfalls mindestens einem funktionellen Silan der allgemeinen Formel III



in der R die vorstehende Bedeutung hat, R'' Alkylen, Phenylen, Alkylphenylen oder Alkylenphenylen darstellt, Y Halogen oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-, gegebenenfalls substituierte Anilino-, Aldehyd-, Keto-, Carboxy-, Hydroxy-, Mercapto-, Cyano-, Hydroxyphenyl-, Diazo-, Carbonsäurealkylester-, Sulfonsäure  $(-\text{SO}_3\text{H})$  oder Phosphorsäuregruppe  $(-\text{PO}_3\text{H}_2)$  bedeutet und n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, und/oder

- d) gegebenenfalls mindestens einem im Reaktionsmedium löslichen schwerflüchtigen Oxid oder mindestens einer ein schwerflüchtiges Oxid bildenden Verbindung eines Elementes der Gruppen Ia bis Va, IVb oder Vb des Periodensystems

in Gegenwart mindestens der zur Hydrolyse stöchiometrisch erforderlichen Wassermenge und in Gegenwart eines Kondensationskatalysators sowie gegebenenfalls eines Lösungsmittels, wobei die Mengen der Komponenten (a) bis (d) so gewählt worden sind, daß das entstehende Kieselsäureheteropolykondensat, bezogen auf Oxide, 35 bis 90 Gewichtsprozent der Komponente (a), 10 bis 50 Gewichtsprozent der Komponente (b), 0 bis 15 Gewichtsprozent der Komponente (c) und 0 bis 40 Gewichtsprozent der Komponente (d) enthält, nach Patent ...

(Patentanmeldung P 27 58 415.2), d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Polykondensation in Gegenwart von 3 bis 75 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Reaktionsgemischs, eines Kondensationskatalysators durchgeführt worden ist.

2. Membranen und Adsorbentien nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangskomponenten in einer Stufe bis zur vollständigen Kondensation umgesetzt worden sind.

27.05.79

- 3 -

2925969

3. Membranen und Adsorbentien nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangskomponenten 1 Minute bis 24 Stunden in Gegenwart des Kondensationskatalysators und gegebenenfalls eines Lösungsmittels vorkondensiert und anschließend in Gegenwart mindestens der zur Hydrolyse stöchiometrisch erforderlichen Wassermenge auskondensiert worden sind.
4. Membranen und Adsorbentien nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polykondensation bei Temperaturen von -20 bis +130°C, vorzugsweise 0 bis 65°C, und insbesondere bei Raumtemperatur durchgeführt worden ist.
5. Membranen und Adsorbentien nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Kondensationskatalysator in einer Menge von 10 bis 50 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Reaktionsgemischs, verwendet worden ist.
6. Membranen und Adsorbentien nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Kondensationskatalysator in einer Menge von 20 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Reaktionsgemischs, verwendet worden ist.
7. Membranen und Adsorbentien nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Kondensationskatalysatoren Wasser oder 0,1N bis 10N wäßrige Lösungen von organischen oder anorganischen Säuren oder organischen oder anorganischen Basen verwendet worden sind.
8. Membranen und Adsorbentien nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Kieselsäureheteropolykondensat mit Wasser bzw. Wasserdampf nachbehandelt und/oder bei erhöhter Temperatur wärmebehandelt worden ist.

030065/0085

27.08.79

2925969

9. Verfahren zur Herstellung von porösen Membranen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung der Ausgangskomponenten in einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel entweder

- a) über eine wäßrige Lösung des Kondensationskatalysators schichtet, falls das organische Lösungsmittel ein geringeres spezifisches Gewicht als die wäßrige Lösung hat, oder
  - b) unter eine wäßrige Lösung des Kondensationskatalysators schichtet, falls das organische Lösungsmittel ein höheres organisches spezifisches Gewicht als die wäßrige Lösung hat,
- und die an der Phasengrenze entstandene Membran isoliert.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffe oder Halogenkohlenwasserstoffe oder Ether verwendet.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kondensationskatalysatoren Wasser oder 0,1 N bis 10 N wäßrige Lösungen von organischen oder anorganischen Säuren oder organischen oder anorganischen Basen verwendet.

12. Verwendung der Membranen und Adsorbentien nach den Ansprüchen 1 bis 8 zur Stofftrennung.

030065/0085

27.08.79

# B e s c h r e i b u n g

2925969

Gegenstand des Hauptpatents (Patentanmeldung P 27 58 415.2) sind als Membranen und Adsorbentien verwendbare poröse Kieselsäureheteropolykondensate, die hergestellt worden sind durch Kondensation von

- a) mindestens einem hydrolysierbaren Kieselsäurederivat der allgemeinen Formel I



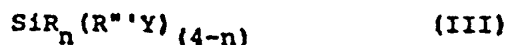
in der R Wasserstoff, Halogen, Alkoxy oder  $-\text{NR}'_2$  ( $\text{R}' =$  Wasserstoff und/oder nieder-Alkyl) bedeutet, jedoch nicht alle Reste R Wasserstoff sind, und

- b) mindestens einem substituierten Silan der allgemeinen Formel II



in der R die vorstehende Bedeutung hat,  $\text{R}''$  Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Aralkyl darstellt und n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, sowie

- c) gegebenenfalls mindestens einem funktionellen Silan der allgemeinen Formel III



in der R die vorstehende Bedeutung hat,  $\text{R}'''$  Alkylen, Phenylen, Alkylphenylen oder Alkylenphenylen darstellt, Y Halogen oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-, gegebenenfalls substituierte Anilino-, Aldehyd-, Keto-, Carboxy-, Hydroxy-, Mercapto-, Cyano-, Hydroxyphenyl-, Diazo-, Carbonsäurealkylester-, Sulfonsäure- $(-\text{SO}_3\text{H})$  oder Phosphorsäuregruppe  $(-\text{PO}_3\text{H}_2)$  bedeutet und n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, und/oder

- d) gegebenenfalls mindestens einem im Reaktionsmedium löslichen schwerflüchtigen Oxid oder mindestens einem ein schwerflüchtiges Oxid bildenden Verbindung eines Elementes der Gruppen Ia bis Va, IVb oder Vb des Periodensystems

in Gegenwart mindestens der zur Hydrolyse stöchiometrisch erforderlichen Wassermenge und in Gegenwart eines Kondensationskatalysators sowie gegebenenfalls eines Lösungsmittels, wobei

030065/0085



27.08.79  
6

2925969

die Menge der Komponenten (a) bis (d) so gewählt worden ist, daß das entstehende Kieselsäureheteropolykondensat, bezogen auf Oxide, 35 bis 90 Gewichtsprozent der Komponente (a), 10 bis 50 Gewichtsprozent der Komponente (b), 0 bis 15 Gewichtsprozent der Komponente (c) und 0 bis 40 Gewichtsprozent der Komponente (d) enthält.

Der Kondensationskatalysator wird im Verfahren gemäß Hauptpatent in einer Menge von höchstens 3 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Reaktionsgemischs, eingesetzt.

Es wurde nun gefunden, daß bei Anwendung höherer Katalysatorkonzentration im Bereich bis zu 75 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Reaktionsgemischs, poröse Kieselsäureheteropolykondensate entstehen, die sich durch einen spezifischen Gefügebau auszeichnen. Hierbei treten nebeneinander zwei definiert unterschiedliche Porengrößen auf, nämlich einerseits Poren mit einem mittleren Durchmesser im Nanometerbereich (etwa 0,5 bis 10 nm) und andererseits Poren mit einem mittleren Durchmesser im Mikrometerbereich (etwa 0,1 bis 10  $\mu\text{m}$ ).

Die kleineren Poren, die für die hohen spezifischen Oberflächen von bis zu 1200  $\text{m}^2/\text{g}$ , insbesondere 200 bis 500  $\text{m}^2/\text{g}$ , verantwortlich sind, finden sich in den kugelähnlichen "Primärteilchen" der Polykondensate, die unter Ausbildung einer dreidimensionalen Struktur verbunden sind. Zwischen den einzelnen Primärteilchen bzw. ihren Aggregationen entstehen hierbei "Kanäle", die die größeren Poren mit Durchmessern im Mikrometerbereich darstellen. Dieser spezifische Gefügebau ist in der Zeichnung deutlich zu erkennen, in der einer Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines erfindungsgemäß hergestellten Kieselsäureheteropolykondensats (Beispiel 1) wiedergegeben ist.

Die Gefügeeigenschaften der mit höheren Katalysatorkonzentrationen hergestellten Kieselsäureheteropolykondensate begünstigen insbesondere ihre Verwendung als Adsorbentien.

030065/0085

27.06.79

- 7 -

2925969

Während die kleinen Poren mit ihrer großen Oberfläche eine hohe Adsorptionskapazität bewirken, haben die großen Poren eine schnelle Stofftransportcharakteristik zur Folge, d.h. eine sehr rasche Adsorption und Desorption. Gegenüber Kieselsäureheteropolykondensaten mit homogenem Porengefüge, die gemäß dem Hauptpatent in einer Kondensationsstufe bei niedriger Katalysatorkonzentration hergestellt worden sind, wird bei gleicher Zusammensetzung und ähnlicher spezifischer Oberfläche eine um den Faktor 3 schnellere Adsorptions- und Desorptionskinetik gemessen.

Bevorzugte als Membranen und Adsorbentien verwendbare Kieselsäureheteropolykondensate der Erfindung enthalten, bezogen auf Oxide,

50 bis 80 Gewichtsprozent, insbesondere 60 bis 70 Gewichtsprozent, der Komponente (a),

20 bis 40 Gewichtsprozent, insbesondere 30 bis 35 Gewichtsprozent, der Komponente (b),

0 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 0 bis 8 Gewichtsprozent, der Komponente (c) und

0 bis 20 Gewichtsprozent, insbesondere 0 bis 10 Gewichtsprozent, der Komponente (d).

Falls die Komponenten (c) oder (d) verwendet werden, beträgt ihr Mindestanteil üblicherweise 1, vorzugsweise 5 Gewichtsprozent.

Die vorstehenden Mengenangaben beziehen sich auf die Zusammensetzung des Kieselsäureheteropolykondensats aus Oxidbausteinen; d.h. die Komponenten (a) bis (d) werden in Mengen eingesetzt, daß die durch Hydrolyse und Kondensation jeweils entstehende Oxideinheit bzw. das durch Hydrolyse entstehende Oxidäquivalent den angegebenen Gewichtsanteil (Gew.-%) im Endkondensat ausmacht. Die Menge von hydrolysierbaren Silanen der Formel  $R_n Si(OR)_{4-n}$  errechnet sich z.B. auf Basis von Oxideinheiten der Formel  $R_n SiO_{(4-n)/2}$ , während z.B. für Metallalkoholate (d) der Formel MOR das Oxidäquivalent  $M_2O$  zugrunde gelegt wird.

030065/0085

Das Mengenverhältnis der Ausgangskomponenten (a) bis (d) bestimmt neben den angewandten Kondensationsbedingungen die Eigenschaften der erhaltenen Membranen und Adsorbentien. Es hat sich gezeigt, daß die hydrolysierbaren Kieselsäurederivate der Formel I in erster Linie für die spezifische Oberfläche und Porosität der Polykondensate, die substituierten Silane der Formel II für die mechanische Festigkeit (d.h. den inneren Zusammenhalt), die funktionellen Silane der Formel III für die Anzahl der reaktiven Kopplungsstellen und die Oxidkomponenten (d) für die mechanischen Eigenschaften der Membranen und Adsorbentien verantwortlich sind. Von kritischer Bedeutung ist hierbei, daß die hydrolysierbaren Kieselsäurederivate der Formel I in einem Mengenanteil von mehr als 30 Gewichtsprozent verwendet werden, um die erforderliche Porosität zu gewährleisten.

Die Komponenten (a) und (b) sind insofern austauschbar, als z.B. anstelle eines Gemisches aus einem Orthokieselsäureester (a) und einem Dialkylsilan (b) eine äquivalente Menge eines entsprechenden Monoalkylsilans, z.B.  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  oder  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ , verwendet werden kann.

Bei der Definition der Ausgangsverbindungen der Formel I bis III können mehrere Reste R, R', R'', R''' bzw. Y jeweils die gleiche oder unterschiedliche Bedeutung haben.

Die Alkylreste bedeuten z.B. geradkettige oder verzweigte Reste mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und insbesondere niedere Alkylreste. Spezielle Beispiele sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl und n-Hexyl.

Die Arylreste enthalten z.B. 6 bis 25, vorzugsweise 6 bis 14 und insbesondere 6 bis 10 Kohlenstoffatome. Spezielle Beispiele sind Phenyl, Naphthyl, wobei Phenyl bevorzugt ist.

Die Alkenylreste sind z.B. geradkettige oder verzweigte Reste mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und insbesondere niedere Alkenylreste. Spezielle Beispiele sind Vinyl und Allyl.

Die Alkylen-, Alkoxy-, Alkylamino- und Aralkylreste leiten sich z.B. von den vorstehend genannten Alkyl- und Arylresten ab. Spezielle Beispiele sind Ethylen, Trimethylen, Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, sek.- und tert.-Butoxy, Monoethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Benzyl und Toly.

Der Ausdruck "nieder" bezieht sich auf Reste mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 und insbesondere 1 bis 2 Kohlenstoffatomen.

Die genannten Reste können gegebenenfalls übliche Substituenten tragen, z.B. Halogenatome, nieder-Alkyl-, Hydroxy-, Nitro- oder Aminogruppen.

Unter den Halogenen sind Fluor, Chlor und Brom bevorzugt und Chlor besonders bevorzugt.

Bei der Komponente (c) hat n vorzugsweise den Wert 2 oder 3 und insbesondere den Wert 3.

Beispiele für geeignete Ausgangssilane der Formel I sind  $(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ ,  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{HSiCl}_3$ .

Beispiele für geeignete Ausgangssilane der Formel II sind  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ .

Beispiele für geeignete Ausgangssilane der Formel III sind  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{CN}$ .

Diese Silane lassen sich nach bekannten Methoden herstellen; vgl. W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstrasse (1968).

- Als Ausgangskomponenten (d) werden im Reaktionsmedium löslich schwerflüchtige Oxide oder schwerflüchtige Oxide bildende Verbindungen von Elementen der Gruppen Ia bis Va, IVb oder Vb des Periodensystems eingesetzt. Diese Verbindungen reagieren mit den übrigen Komponenten (a) bis (c) und ermöglichen dadurch eine Modifikation der chemischen und mechanischen Eigenschaften der Membranen und Adsorbentien.

Die Komponente (d) leitet sich vorzugsweise von folgenden Elementen ab: Na, K, Mg, Ca, B, Al, Pb, P, As, Ti, Zr und/oder V, wobei Na, Ca, Mg, B, Al und P besonders bevorzugt sind.

Unter den schwerflüchtigen Oxiden sind  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  bevorzugt.

Im Reaktionsmedium lösliche, schwerflüchtige Oxide bildende Verbindungen sind z.B. anorganische Säuren, wie Phosphorsäure und Borsäure, sowie deren Ester, Halogenide und Salze. Ferner eignen sich Metallhydroxide, wie  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  oder  $\text{Ca(OH)}_2$ , und Metallalkoxide, wie  $\text{NaOR}$ ,  $\text{KOR}$ ,  $\text{Ca(OR)}_2$ ,  $\text{Al(OR)}_3$  oder  $\text{Ti(OR)}_4$ , wobei sich R von niederen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol, ableitet. Weitere verwendbare Ausgangsverbindungen sind Metallsalze von flüchtigen Säuren, z.B. Acetate, basische Acetate, Formiate, Nitrate und Halogenide, wie basisches Bleiacetat.

Zur Herstellung der Membranen und Adsorbentien werden die Ausgangskomponenten im gewünschten Mengenverhältnis unter Feuchtigkeitsschluß gegebenenfalls gelöst in einem organischen Lösungsmittel vermischt. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Alkohole, vorzugsweise niedere Alkohole, wie Methanol und Ethanol, Ketone, vorzugsweise niedere Dialkylketone, wie Aceton und Methylisobutylketon, Ether, vorzugsweise niedere

re Dialkylether, wie Diethylether, Amide, wie Dimethylformamid, und deren Gemische.

Gleichzeitig oder anschließend wird mindestens die Wassermenge zugegeben, die zur hydrolytischen Spaltung der vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen stöchiometrisch erforderlich ist. Unter "hydrolysierbaren Gruppen" werden hierbei solche Gruppen verstanden, die unter den angewandten Reaktionsbedingungen hydrolysierbar sind, d.h. Si-O-Alkyl, Si-H, Si-Halogen, Metall-O-Alkyl und ähnliche Gruppen. Bezogen auf Alkoxy-substituenten beträgt die stöchiometrische Wassermenge beispielsweise  $\frac{2}{3}$  der zur formelmäßigen Hydrolyse sämtlicher Alkoxyreste erforderlichen Wassermenge, da pro 2 Alkoxyreste ein Wassermolekül abgespalten wird.

Die Polykondensation erfolgt in Gegenwart eines Polykondensationskatalysators, z.B. einer Protonen- oder Hydroxylionen-abspaltenden Verbindung oder eines Amins. Beispiele für geeignete Katalysatoren sind Wasser, organische oder anorganische Säuren, wie Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Benzoesäure, sowie organische oder anorganische Basen, z.B. Ammoniak, Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxide, wie Natrium-, Kalium- oder Calciumhydroxid, und wasserlösliche Amine, z.B. niedere Alkylamine, wie Triethylamin. Hierbei sind Wasser und wasserlösliche, flüchtige Säuren und Basen, insbesondere Wasser, Salzsäure und Ammoniak besonders bevorzugt.

Der Katalysator wird in einer Menge von bis zu 75 Gewichtsprozent, vorzugsweise bis zu 50 und insbesondere bis zu 30 Gewichtsprozent, bezogen auf das Reaktionsgemisch, eingesetzt. Vorzugsweise werden mindestens etwa 3 Gewichtsprozent, insbesondere mindestens 10 und besonders bevorzugt mindestens 20 Gewichtsprozent Katalysator, bezogen auf das Reaktionsgemisch, angewandt. Im Falle der Verwendung von Wasser als Kondensationskatalysator wird jedoch mindestens die zur Hydrolyse der Ausgangskomponenten stöchiometrisch erforderliche Wasser-

menge eingesetzt. Im Falle der Verwendung von Säuren und Basen als Kondensationskatalysatoren beziehen sich die vorstehenden Mengen und Konzentrationsangaben auf 0,1 N bis 10 N wäßrige Lösungen.

Die Polykondensation wird üblicherweise bei Temperaturen von -20 bis +130°C, vorzugsweise 0 bis 65°C und insbesondere bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Kondensationszeit richtet sich nach den jeweiligen Ausgangskomponenten und deren Mengenanteilen, dem verwendeten Katalysator, der Reaktionstemperatur etc. Bei sauren Katalysatoren werden kürzere Kondensationszeiten angewandt.

Die Polykondensation wird üblicherweise in einer Stufe bis zur vollständigen Kondensation durchgeführt. In einer anderen Ausführungsform werden die Ausgangskomponenten in Gegenwart des Katalysators und gegebenenfalls eines Lösungsmittels 1 Minute bis 24 Stunden unter den vorstehend genannten Temperaturbedingungen vorkondensiert und anschließend in Gegenwart mindestens der zur Hydrolyse stöchiometrisch erforderlichen Wassermenge auskondensiert.

Im allgemeinen wird die Vorkondensation soweit durchgeführt, daß das entstehende Vorkondensat noch dünnflüssige Konsistenz hat; d.h. bis zu einem Polymerisationsgrad, der etwa 10 Monomereinheiten entspricht.

Die Polykondensation kann bei Normaldruck, erhöhtem oder vermindertem Druck durchgeführt werden. Die Vorkondensation kann gegebenenfalls unter Luftausschluß bei Rückflußtemperatur erfolgen.

Nach beendeter Kondensation kann man das entstandene Gel vorsichtig entwässern und das Lösungsmittel abdampfen. Die Trocknung erfolgt vorzugsweise im Luftstrom bei Raumtemperatur.

Im Anschluß daran wird gegebenenfalls noch eine mehrere Minuten bis Stunden, vorzugsweise 15 Minuten bis 1 Stunde, dauernde Wärmebehandlung bei 100 bis 160°C, vorzugsweise 110 bis 130°C, durchgeführt. Bei der Trocknung und der anschließenden Wärmebehandlung kann man gegebenenfalls unter vermindertem Druck, z.B. unter Hochvakuum, arbeiten.

Die erhaltenen Kieselsäureheteropolykondensate bzw. die daraus hergestellten Membranen und Adsorbentien können ferner einer Nachbehandlung mit Wasser oder Wasserdampf unterzogen werden. Beispielsweise kann man Wasser bzw. Wasserdampf von 4 bis 150°C z.B. 2 bis 30 Minuten einwirken lassen. Als besonders vorteilhaft hat sich eine 10- bis 20-minütige Nachbehandlung mit siedendem Wasser erwiesen. Im Anschluß daran wird vorzugsweise die vorstehend beschriebene Wärmebehandlung durchgeführt bzw. wiederholt.

Zur Herstellung von Membranen kann man z.B. die in kompakten Blöcken anfallenden Kieselsäureheteropolykondensate sehr gut zu dünnen Scheiben schneiden, die dann direkt oder nach vorherigem Schleifen als Membranen eingesetzt werden können. Ein anderes Verfahren besteht darin, eine Lösung des Kieselsäureheteropolykondensats auf eine plane Platte, z.B. aus Polyethylen, oder auf eine Quecksilberoberfläche zu gießen und das Lösungsmittel verdunsten zu lassen. Hierbei bleibt auf der Oberfläche ein dünner Membranfilm zurück. Bei Verwendung von Vorkondensaten können neben dem Gießverfahren z.B. auch Aufstreich- und Sprühmethoden angewandt werden.

Die Herstellung von asymmetrischen Membranen gelingt z.B. dadurch, daß man ein nicht vollständig vernetztes, d.h. mit einer unterstöchiometrischen Wassermenge hergestelltes Vorkondensat auf eine Wasseroberfläche gießt. Hierbei bildet sich an der Wasseroberfläche eine relativ feinporöse Kondensathaut, die für die Trennwirkung der Membran maßgebend ist, während die übrige Kieselsäureheteropolykondensat-Matrix nach der Auskondensation eine relativ grobporöse Stützschrift darstellt.



Die Kieselsäureheteropolykondensate bzw. -vorkondensate können auch zu Fäden, Hohlfasern, Röhren oder Schläuchen gezogen oder auf andere Weise verarbeitet und in dieser Form als Membranen eingesetzt werden. Weitere Verfahren zur Herstellung von Membranen sind bei S. Hwang u. K. Kammermeyer, "Techniques of Chemistry", Vol. VII, J. Wiley and Sons, New York (1975) beschrieben.

Ein spezielles Verfahren zur Herstellung von Membranen, das ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist, besteht darin, daß man eine Lösung der Ausgangskomponenten in einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel entweder

- a) über eine wäßrige Lösung des Kondensationskatalysators schichtet, falls das organische Lösungsmittel ein geringeres spezifisches Gewicht als die wäßrige Lösung hat, oder
- b) unter eine wäßrige Lösung des Kondensationskatalysators schichtet, falls das organische Lösungsmittel ein höheres spezifisches Gewicht als die wäßrige Lösung hat, und die an der Phasengrenze entstandene Membran isoliert.

Als mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel eignen sich z.B. aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffe und Halogenkohlenwasserstoffe, wie Petrolether, Pentan, Cyclohexan, Benzol, Toluol oder Kohlenstofftetrachlorid, sowie Ether, wie Diethylether und Tetrahydrofuran.

Die wäßrige Phase besteht aus dem Kondensationskatalysator, z.B. Wasser oder einer 0,1 N bis 10 N wäßrigen Lösung der vorstehend genannten organischen oder anorganischen Säuren oder Basen.

Die Umsetzung an der Phasengrenze kann bei den vorstehend genannten Temperaturen durchgeführt werden, in jedem Fall jedoch unterhalb des Siedepunkts des verwendeten Lösungsmittels. Gegebenenfalls kann bei erhöhtem Druck gearbeitet wer-

030065/0085

den. Vorzugsweise erfolgt die Membranbildung bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur, z.B. 40 bis 50°C.

Das an der Phasengrenze entstandene Membranhäutchen kann z. B. dadurch isoliert werden, daß man die obere Phase verdunsten läßt oder gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur und/oder vermindertem Druck abzieht. Die Membran schwimmt dann auf der spezifisch schweren unteren Phase.

Eine weitere Methode besteht darin, zusätzliche untere Phase zuzuführen, wodurch die Membran nach oben geschleust wird und auf dem Niveau des Randes des Reaktionsgefäßes isoliert werden kann. Zu diesem Zweck kann auch ein Dreiphasensystem angewandt werden, wobei die unterste Phase aus einer spezifisch schweren Flüssigkeit, wie Quecksilber oder Kohlenstoff-tetrachlorid, besteht und dazu dient, die beim Entfernen der beiden eigentlichen (leichteren) "Reaktionsphasen" zurückbleibende Membran aufzufangen und dadurch ihre Isolierung aus dem Reaktionsgefäß zu erleichtern.

Falls die Membran fest genug an der Wand des Reaktionsgefäßes haftet, kann man auch nach dem Verdampfen oder Abziehen der oberen Phase die untere Phase ableiten und die Membran im aufgespannten Zustand trocknen.

Da durch Eindiffundieren in die wäßrige Katalysatorphase Ausgangskomponenten für die Membranbildung verlorengehen, werden vorzugsweise niedrige Silankonzentrationen in der organischen Phase und geringe Schichtdicken der wäßrigen Phase angewandt. Durch gezielte Steuerung dieses Diffusionsprozesses können andererseits asymmetrische Membranen erhalten werden, die auf der Seite der wäßrigen Phase eine grob-poröse Stützschiicht und an der Phasengrenze eine relativ dichte Schicht aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Membranen weisen z.B. Dicken von 50 bis 1000  $\mu\text{m}$  auf. Sie sind daher nicht selbsttragend und müssen auf geeignete Weise gestützt werden, z.B. durch poröse oder netzartige Stützmaterialien aus Glas, Metall, Kunststoffen, Keramikstoffen oder textilen Geweben. Die Membranen werden hierbei z.B. mit Hilfe eines Rahmens auf das Stützmaterial aufgespannt und an den Rändern mit Silicongummi oder auf andere Weise abgedichtet. Membranen dieser Art können auch für die Ultrafiltration bei Drücken von 1 bis 50 bar eingesetzt werden.

Falls die Kieselsäureheteropolykondensate bei der Kondensation in körniger Form anfallen, trocknet man sie, führt gegebenenfalls die vorstehend beschriebene Nachbehandlung mit Wasser oder Wasserdampf und/oder eine Wärmebehandlung durch und kann sie dann direkt als Adsorbentien verwenden. Selbstverständlich können aus kompakten Kondensationsprodukten ebenfalls auf übliche Weise Adsorbentien in körniger oder sonstiger Form hergestellt werden. Ein spezielles Verfahren zur Herstellung geeigneter Körnungen besteht darin, ein noch viskoses Vorkondensat in ein geeignetes Lösungsmittel zu gießen und auf diese Weise eine Perlung durchzuführen. Gegebenenfalls kann man die erfindungsgemäßen Adsorbentien in Kombination mit üblichen Trägerstoffen und/oder bekannten Adsorptionsmitteln einsetzen.

Die Membranen und Adsorbentien der Erfindung eignen sich hervorragend zur Stofftrennung in flüssigen und gasförmigen Medien, vorzugsweise flüssigen Medien und insbesondere wäßrigen Medien.

Die Membranen eignen sich allgemein zum Rückhalten von ionischen oder molekularen Verbindungen, z.B. von Salzen, Säuren, Basen oder großen organischen Molekülen. Die Trennwirkung hängt dabei einerseits ab von dem Verhältnis des wirksamen Porendurchmessers der Membran zum Durchmesser der rückzuhaltenden Substanz oder Verbindung und andererseits von den funktionellen Gruppen des Membran-Kieselsäureheteropoly-

kondensats. Je nach der Art der rückzuhaltenden Substanz verwendet man Kieselsäureheteropolykondensate aus Ausgangssilanen mit hydrophilen oder hydrophoben, sauren oder basischen etc. Substituenten. Soll eine hydrophile Verbindung rückgehalten werden, so weisen die Ausgangssilane (b) und gegebenenfalls (c) vorwiegend hydrophobe Substituenten auf, z.B. Aryl- und Aralkylreste. Soll andererseits eine hydrophobe Verbindung rückgehalten werden, verwendet man vorzugsweise Ausgangssilane mit hydrophilen Substituenten, z.B. Hydroxy-, Ester- oder Säureresten. In einer besonderen Ausführungsform kann man die erfindungsgemäßen Membranen als Ionenaustauschermembranen einsetzen, indem man entweder geeignet substituierte Ausgangssilane einsetzt oder die Membranen auf die nachstehend beschriebene Weise mit Derivatisierungsmitteln modifiziert, so daß sie für den Ionenaustausch geeignete Gruppen aufweisen, z.B. tertiäre oder quaternäre Aminogruppen, phenolische Hydroxylgruppen oder aliphatische oder aromatische  $-SO_3^-$  oder  $-COO^-$ -Gruppen.

Die Adsorbentien der Erfindung eignen sich zum Reinigen von Abwässern, insbesondere zur Abtrennung von umweltbelastenden Problemstoffen, wie Schwefelsäure, Sulfonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, chlorierten Kohlenwasserstoffen, kondensierten Aromaten, Alkoholen und Phenolen aus verdünnten wäßrigen Lösungen. Ferner können mit ihrer Hilfe z.B. Produkte von chemischen oder biochemischen Syntheseverfahren aus dem Reaktionsgemisch isoliert oder Produktgemische getrennt werden. Die Adsorption kann hierbei kontinuierlich oder diskontinuierlich z.B. in Kesseln oder Säulen durchgeführt werden. Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Adsorbentien besteht darin, daß die adsorbierten Stoffe leicht und billig, z.B. mit Wasser, Heißwasser, Wasserdampf oder verdünnten Säuren desorbiert werden können.

Die Membranen und Adsorbentien der Erfindung zeichnen sich allgemein durch eine hohe Temperaturbeständigkeit aus. In Abhängigkeit von den jeweiligen funktionellen Gruppen der

27.05.79  
- 18 -

2925969

Ausgangskomponente (c) verhalten sich die Kieselsäureheteropolykondensate bis zu Temperaturen von 300 bis 400°C stabil. Ferner besitzen die Membranen und Adsorbentien ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Wasser und organischen Lösungsmitteln, so daß sie z.B. im Gegensatz zu bekannten Celluloseacetat-Membranen ihre Porengröße im Laufe der Zeit nicht ändern. Auch hat die ausgezeichnete Druckbeständigkeit der erfindungsgemäßen Membranen und Adsorbentien zur Folge, daß sich die Poren selbst bei hohen Drücken nicht schließen, was insbesondere bei der Ultrafiltration die Anwendung höherer Drücke erlaubt.

Im Gegensatz zu bekannten oberflächenmodifizierten Kieselgelen und porösen Gläsern stellen die Membranen und Adsorbentien der Erfindung homogene Produkte mit statistisch verteilten funktionellen Bausteinen dar. Selbst bei einer mechanischen Abnutzung der Oberfläche während des technischen Einsatzes bleiben die charakteristischen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Kondensatoberfläche erhalten, so daß bei voller Funktionstüchtigkeit verlängerte Standzeiten möglich sind.

Die Kieselsäureheteropolykondensate ermöglichen aufgrund ihrer Eigenschaft als Mehrkomponentensysteme eine beliebige Anpassung an spezifische Problemstellungen. Durch geeignete Wahl der Ausgangskomponenten und deren Mengenverhältnisse können beliebige Eigenschaftskombinationen z.B. im Hinblick auf die chemische und thermische Beständigkeit, die mechanischen und die Adsorptionseigenschaften, erzielt werden.

In diesem Zusammenhang kann es vorteilhaft sein, die funktionellen Gruppen der Kieselsäureheteropolykondensate bzw. der daraus hergestellten Membranen oder Adsorbentien nach üblichen Methoden der organischen Chemie zu modifizieren. Je nach der Reaktivität der zu adsorbierenden oder rückzuhaltenen Verbindungen bzw. Substanzen kann man das Kieselsäureheteropolykondensat derivatisieren und/oder eine andere

030065/0085

27.05.79

- 19 -

2925969

Verbindung ankoppeln. Geeignete Derivatisierungsmittel sind z.B. Amine, Carbonsäuren, Säurechloride, Thiocarbamate, Thiocarbaminsäurechlorid, Diazoverbindungen, Ester, Sulfide etc. Die Modifizierung eines  $\gamma$ -Aminopropylgruppen enthaltenden Polykondensats kann z.B. derart erfolgen, daß man das Polykondensat 30 bis 60 Minuten bei Raumtemperatur mit einer wäßrigen 2,5prozentigen Glutaraldehydlösung behandelt. Das Diazoderivat kann z.B. durch Umsetzen mit p-Nitrobenzoylchlorid, Reduktion der Nitrogruppe zum Amin oder Diazotierung mit Salpetriger Säure hergestellt werden. Wenn das Kieselsäureheteropolykondensat durch Verwendung geeigneter funktioneller Silane bereits Anilinogruppen enthält, kann sofort mit Salpetriger Säure diazotiert werden. Durch Umsetzen von Aminogruppen des Kieselsäureheteropolykondensats mit Thiophosgen gelangt man zum Isothiocyanoderivat.

Die Beispiele erläutern die Erfindung. In den Beispielen wird die spezifische Oberfläche nach BET, der Durchmesser der kleinen Poren anhand der Stickstoff-Adsorptionsisotherme und der Durchmesser der großen Poren anhand von REM-Aufnahmen gemessen.

#### Herstellung von Adsorbentien

##### B e i s p i e l    1

2,95 ml Tetramethoxysilan, 4,25 ml Dimethyldiethoxysilan, 7,30 ml Methanol und 2,31 ml 6N Salzsäure ( ca. 17 Gewichtsprozent Katalysator ) werden bei Raumtemperatur in der angegebenen Reihenfolge zusammengegeben und unter Luftausschluß 20 Tage stehengelassen. Nach 16stündiger Trocknung in einem Trockenschrank bei 120 °C erhält man ein weißes, körniges Produkt mit einer spezifischen Oberfläche von 270 m<sup>2</sup>/g. Die großen Poren weisen einen durchschnittlichen Durchmesser von etwa 1 µm auf, die kleinen Poren einen durchschnittlichen Durchmesser von etwa 2 bis 5 nm.

030065/0085

030065/0085

- 20 -

2925969

### Beispiel 2

122,00 ml Methanol, 48,00 ml Tetramethoxysilan, 68,50 ml Dimethyldiethoxysilan und 2,65 ml  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan werden bei Raumtemperatur in der angegebenen Reihenfolge zusammengegeben. Hierauf tropft man unter Kühlen in einem Wasserbad 38,50 ml 9N Salzsäure ( ca. 17 Gewichtsprozent Katalysator ) zu und läßt das Reaktionsgemisch stehen. Nach dem Erstarren füllt man mit Wasser auf 500 ml auf, rührt und läßt 16 Stunden unter Luftausschluß stehen. Das erhaltene Polykondensat wird dann abfiltriert, mit 80°C heißem Wasser gewaschen und 6 Stunden bei 110°C getrocknet. Hierbei erhält man eine leichte weiße pulverige Substanz, deren große Poren einen durchschnittlichen Durchmesser von etwa 1 bis 2  $\mu$ m haben.

### Beispiel 3

4,40 ml Tetramethoxysilan, 3,60 ml Methyltriethoxysilan, 8,00 ml Methanol und 3,10 ml 1N Ammoniaklösung ( ca. 20 Gewichtsprozent Katalysator ) werden bei Raumtemperatur in der angegebenen Reihenfolge zusammengegeben und 6 Tage unter Luftausschluß stehengelassen. Nach 16stündigem Trocknen in einem Trockenschrank bei 120°C erhält man eine weiße pulverige Substanz mit einer spezifischen Oberfläche von 550 m<sup>2</sup>/g, deren große Poren einen durchschnittlichen Durchmesser von etwa 1 bis 2  $\mu$ m aufweisen.

### Beispiel 4

5,90 ml Tetramethoxysilan, 1,80 ml Dimethyldiethoxysilan, 7,70 ml Methanol und 3,40 ml 0,5N Salzsäure ( ca. 22 Gewichtsprozent Katalysator ) werden bei Raumtemperatur in der angegebenen Reihenfolge zusammengegeben und dann 11 Tage unter Luftausschluß stehengelassen. Nach 16stündigem Trocknen in einem Trockenschrank bei 120°C erhält man ein weißes hartes

030065/0085

27.08.79  
- 21 -

2925969

Produkt mit einer spezifischen Oberfläche von  $130 \text{ m}^2/\text{g}$ , dessen große Poren einen durchschnittlichen Durchmesser von maximal  $1 \text{ }\mu\text{m}$  aufweisen.

#### Herstellung von Membranen

##### B e i s p i e l 5

In einer Petrischale werden 5 ml einer 2N Salzsäurelösung ( 50 Gewichtsprozent Katalysator ) mit 5 ml einer Silanlösung ( 6,90 ml Dimethyldiethoxysilan und 5,90 ml Tetramethoxysilan in 170 ml Benzol ) vorsichtig überschichtet. An der Phasengrenze bildet sich eine Haut. Nach 3 Stunden ist die organische Phase verdunstet und die auf der wäßrigen Schicht schwimmende Membran kann isoliert werden.

##### B e i s p i e l 6

5,70 ml Tetramethoxysilan und 6,90 ml Dimethyldiethoxysilan werden in 20 ml Kohlenstofftetrachlorid gelöst. 5 ml dieser Lösung werden mit 5 ml Wasser ( 50 Gewichtsprozent Katalysator ) überschichtet und 40 Stunden stehengelassen. Es bildet sich ein dünnes durchsichtiges Häutchen, das auf der noch vorhandenen Lösung schwimmt. Nach vorsichtigem Abziehen der Flüssigkeit läßt sich eine poröse Membran isolieren, die zu Trennprozessen verwendbar ist.

#### Anwendungsbeispiel

##### Entfärbung einer Textilflotte:

25 g des Adsorbens aus Beispiel 2 werden in eine thermostatisierbare Glasröhre ( 2cm Innendurchmesser ) gegeben. Aus einem Vorratsbehälter läuft eine auf etwa  $80^\circ\text{C}$

030065/0085



27.06.79

22

2925969

vortemperierte Lösung eines Textilfarbstoffs ( Telonlicht-  
gelb T ) mit einer Geschwindigkeit von 110 ml/min zu.  
Der Farbstoffdurchbruch erfolgt nach ca. 3 Liter durchge-  
laufener Lösung. Die Beladung entspricht unter diesen  
Bedingungen 6 mg Farbstoff pro g Adsorbens.

030065/0085

27.06

2925969

Nummer:

Int. Cl.2:

Anmeldetag:

Offenl gungstag:

29 25 969

C 08 G 77/22

27. Juni 1979

29. Januar 1981



FIG. 1

030065/0085

27.06

2925969

Nummer:

Int. Cl.2:

Anmeldetag:

Off nl gungstag:

29 25 969

C 08 G 77/22

27. Juni 1979

29. Januar 1981



FIG. 1

030065/0085

